

**Japanese Patent Publication (B2)**

Patent Number: 2762544

Date of Grant: 27.03.1998

Date of Publication: 04.06.1998

Number of Claims: 2

Int. Cl: H05K 1/03

Title of Invention: Printed wiring board material of low permittivity

Application Number: 1-089739

Date of Filing: 11.04.1989

Publication Number: 2-268486 A

Date of Publication: 02.11.1990

Applicant: MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

Inventor(s): Hidenori KANEHARA  
Masakazu MOGI

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報 (B 2)

(11)特許番号

第 2 7 6 2 5 4 4 号

(45)発行日 平成10年(1998)6月4日

(24)登録日 平成10年(1998)3月27日

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>  
H 0 5 K 1/03 6 1 0

F I  
H 0 5 K 1/03 6 1 0 T

請求項の数 2

(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平1-89739  
(22)出願日 平成1年(1989)4月11日  
(65)公開番号 特開平2-268486  
(43)公開日 平成2年(1990)11月2日  
審査請求日 平成8年(1996)3月21日

(73)特許権者 999999999  
三菱瓦斯化学株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
(72)発明者 金原 秀憲  
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯  
化学株式会社東京工場内  
(72)発明者 茂木 雅一  
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯  
化学株式会社東京工場内

審査官 川端 修

(56)参考文献 特開 昭63-159442 (J P, A)  
特開 昭63-69106 (J P, A)  
特開 昭62-90808 (J P, A)

(58)調査した分野 (Int. Cl.<sup>6</sup>, D B 名)  
H05K 1/03

(54)【発明の名称】低誘電率プリント配線板材料

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】フッ素樹脂繊維と耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維とからなる混抄不織布を基材とし、硬化物の誘電率が1MHzで3.5以下であるシアン酸エステル系樹脂とを組み合わせる絶縁層からなる低誘電率プリント配線板材料。

【請求項 2】該耐熱性のエンジニアリングプラスチック繊維が、全芳香族ポリアミド製である請求項 1 記載の低誘電率プリント配線板材料。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、実質的に低誘電率で、高速演算や高周波回路に最適なプリント配線板材料であり、特に板厚の薄い多層プリント配線板用材料として好適なものである。

〔従来の技術およびその課題〕

2

低誘電率多層プリント配線板として、フッ素樹脂／ガラス布補強板が知られている。しかし、350℃以上の高温で接着させなければならない欠点があった。

又、フッ素繊維織布を基材とする熱硬化性樹脂積層板や多孔質フッ素樹脂シートを基材とする熱硬化性樹脂積層板が知られているが、高価であるという欠点があり、また、ガラス布を基材としフッ素樹脂粉末を混合した熱硬化性樹脂組成物を用いる積層板が知られているが金属箔の接着性に劣る欠点があった。

10 更に、特開昭63-69106号公報には、フッ素樹脂不織布を基材とする積層板が示されているが、フッ素樹脂のみでは、引っ張り強度が弱く、伸びが大きく、又、熱硬化性樹脂との密着性に劣るという欠点があった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は上記の問題点を解決し、実質的に低誘電率層

BEST AVAILABLE COPY

上にプリント配線を形成できる方法について鋭意検討した結果完成したものである。

すなわち、本発明は、フッ素樹脂繊維と耐熱性のエンジニアリングプラスチック繊維とからなる混抄不織布を基材とし、硬化物の誘電率が1MHzで3.5以下であるシアン酸エステル系樹脂とを組み合わせる絶縁層からなる低誘電率プリント配線板材料であり、該耐熱性のエンジニアリングプラスチック繊維としては、全芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドおよび全芳香族ポリエステルなどで例示される一種或いは二種以上のプラスチック製の繊維であり、特に全芳香族ポリアミド繊維を用いた低誘電率プリント配線板材料である。

以下、本発明の構成を説明する。

本発明のフッ素樹脂繊維と耐熱性のエンジニアリングプラスチック繊維との混抄不織布とは、モノフィラメントの直径が10~40 $\mu$ m、長さが0.1~10cmの多孔質或いは非多孔質のフッ素樹脂繊維とモノフィラメントの直径が5~40 $\mu$ m、長さが0.1~10cmの耐熱性のエンジニアリングプラスチック繊維を80:20~20:80の重量比にて乾式法或いは湿式法により不織布としたものである。厚さは30~200 $\mu$ m、より好適には50~100 $\mu$ mで、重量は厚さ50 $\mu$ mで20~60g/m<sup>2</sup>が好ましい。

フッ素樹脂繊維用のフッ素樹脂はポリテトラフロエチレン、テトラフロエチレン・ヘキサフロプロピレン共重合体、オレフィン・テトラフロエチレン共重合体などが挙げられる。又、耐熱性のエンジニアリングプラスチックは、全芳香族ポリアミド（アラミド繊維）、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドおよび全芳香族ポリエステルなどが例示され、特にアラミド繊維が好適である。

乾式法は、両繊維を所定の比率で混合し、網状物等の上にランダムに配置し、加熱、その他の手段でフッ素繊維と耐熱性のエンジニアリングプラスチック繊維とを部分的に融着させる方法が例示され、融着を促進する目的で、フッ素樹脂、低誘電率の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などの微粉末や繊維を補助的に使用することも出来る。また、湿式法は、両繊維を所定の比率で水等に分散した後、抄造する方法であり、この分散系にフッ素樹脂微粒子を懸濁分散させ、繊維間に付着した微粒子を乾燥中又は乾燥後に熔融して固定する方法などが例示され、また、補助的に分散工程で変質しない低誘電率の熱可塑性樹脂やゴムなどを使用することも出来る。

さらに、抄造に当たって補助的にD-ガラス、S-ガラス、SII-ガラス、T-ガラス、石英ガラスなどの低誘電率ガラスの繊維、その他のセラミックス類などを20重量%以下の量で使用する事もできる。

不織布は、そのままでも使用可能であるが、熱硬化性

樹脂との密着性を改良する目的で表面処理したものを使用することが好適であり、この方法としては、プラズマ処理、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤などのカップリング剤処理、フッ素系界面活性剤などのノニオン系の耐熱性界面活性剤処理などが例示され、適宜組み合わせて使用できる。

次に、本発明の誘電率が3.5以下であるシアン酸エステル系樹脂とは、シアナト樹脂（特公昭41-1928号、同45-11712号、同44-1222号、ドイツ特許第1190184号、USP-4,578,439等）、シアン酸エステル-マレイミド樹脂、シアン酸エステル-マレイミド-エポキシ樹脂（特公昭54-30440号等、特公昭52-31279号、USP-4110364等）、シアン酸エステル-エポキシ樹脂（特公昭46-41112号）、シアナト樹脂に無置換又はハロゲン原子や低級アルキル基の置換した芳香核が直鎖状に平均で2~7個結合した高沸点化合物を配合してなる組成物である。これらのシアン酸エステル系樹脂には、硬化剤や硬化触媒として公知のアミン類、酸無水物類、フェノール類、有機金属塩類、金属キレート化合物、有機過氧化物などを配合できる。

また、上記のシアン酸エステル系樹脂には、これらの他に、可撓性付与、接着性或いは親和性（特に基材繊維との接着性や親和性）付与、耐熱焼性付与、離型性付与、消泡などの目的で、シリコン系化合物、フッ素系化合物、ノニオン系の耐熱性の界面活性剤、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、ワックス類、ジエン系ゴム類、非晶性乃至低結晶性の飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂などの化合物や樹脂類；粘度調整剤として反応型の低分子量化合物類（反応性希釈剤）、例えばスチレンなどの芳香族ビニル化合物、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどのアクリレート類、モノグリシジルエーテルなどを樹脂成分の30重量%未満の量で添加することもできるものであり、カップリング剤類を基材との接着性の向上のために用いることは好ましい。

上記した耐熱性のエンジニアリングプラスチック繊維／フッ素繊維の不織布にシアン酸エステル系樹脂を含浸・塗布・付着させてプリプレグを製造する方法は公知の方法で良い。不織布に付着させる樹脂の量は、プリプレグ全体積に対して45~85体積%の範囲が好適である。具体的方法としては、シアン酸エステル系樹脂を溶剤に溶解したワニスとして不織布に含浸、乾燥とする方法；無溶剤で常温もしくは加温下に液状のシアン酸エステル系樹脂を得、これを含浸する方法；シアン酸エステル系樹脂粉体を準備し、これを不織布に均一に配置し、加熱熔融して不織布に固定する方法などである。これら方法には、適宜、真空、溶剤溶液、溶剤蒸気、その他の空気を実質的に除去した後に、含浸する方法を用いる。

本発明の金属箔とは、通常の金属箔張積層板に使用される公知の銅箔、鉄箔、アルミニウム箔、アルミニウム

／銅箔、その他である。金属箔の片面もしくは両面が表面処理されていてもよく、又、接着剤付きの金属箔として使用してもよい。

本発明のプリント配線板用の積層材料は、以上説明したプリブレグ、又は該プリブレグと金属箔とを用いて、公知の方法により積層成形し、一体化することにより製造される積層板、金属箔張積層板、中間層用のプリント配線を形成した内層板、およびプリブレグ自体をいう。

なお、積層成形に当たって、上記のプリブレグ以外のプリブレグを一部併用することも当然に可能である。

#### 〔実施例〕

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。尚、実施例中の部、％は特に断らない限り重量基準である。

#### 実施例 1

直径 $22\mu\text{m}$ 、平均長さ $30\text{mm}$ のポリテトラフロロエチレン繊維と直径 $12\mu\text{m}$ 、長さ $5\text{mm}$ のアラミド繊維とを重量比 $50:50$ で用いて構成された厚さ $100\mu\text{m}$ 、重さ $45\text{g}/\text{m}^2$ の不織布をアルゴンプラズマ処理（ $0.2\text{ Torr}$ ,  $110\text{kHz}$ ,  $25\text{kV}$ ,  $1\text{分間}$ ）した後、エポキシシランカップリング剤処理を施した。

2,2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパンのプレポリマー（数平均分子量 $1,000$ ）95部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポキシ当量 $450\sim 500$ ）5部及びアセチルアセトン鉄 $0.01$ 部をメチルエチルケトン（以下、MEKと記す）に溶解してワニス（以下、ワニス 1 と記す）とした。なお、この樹脂を硬化した後の誘電率は $3.3$ （at  $1\text{MHz}$ ）であった。

ワニス 1 に、上記の不織布を含浸し、 $140^\circ\text{C}$ で6分間乾燥して樹脂量 $71\%$ のプリブレグ（以下、CFA1と記す）を得、該CFA1を8枚重ね、その両面に厚み $18\mu\text{m}$ の銅箔を重ね、 $180^\circ\text{C}$ 、2時間、 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ で積層成形し、厚み $0.8\text{mm}$ の両面銅張積層板を製造した。

この積層板の $1\text{MHz}$ の誘電率は $3.2$ 、誘電正接は $0.0060$ 、 $280^\circ\text{C}$ のハンダ耐熱性は30秒以上で膨れなし、銅箔剥離強度 $1.0\text{kg}/\text{cm}$ （ $18\mu\text{m}$ 銅箔）であった。

#### 実施例 2

直径 $22\mu\text{m}$ 、平均長さ $30\text{mm}$ のポリテトラフロロエチレン繊維 55%、テトラフロロエチレン／パーフロロアルキルビニルエーテル共重合体の微粉末 5%及び直径 $30\mu\text{m}$ 、平均長さ $5\text{mm}$ のポリエーテルスルホン繊維とを重量比で $60:40$ で用いた厚さ $100\mu\text{m}$ 、重さ $80\text{g}/\text{m}^2$ の不織布を実施例 1 と同様のアルゴンプラズマ処理した後、アミノシランカップリング剤処理を施した。

2,2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパンのプレポリマー（数平均分子量 $1,000$ ）90部、ポリエーテルスルホン 10部及びオクチル酸亜鉛 $0.03$ 部を塩化メチレン（以下、MCと記す）に溶解してワニス（以下、ワニス

2 と記す）とした。尚、この樹脂を硬化した後の誘電率は $3.4$ （at  $1\text{MHz}$ ）であった。

ワニス 2 に、上記の不織布を含浸し、 $150^\circ\text{C}$ で6分間乾燥して樹脂量 $70\%$ のプリブレグ（以下、CF 2 と記す）を得た。

他方、ワニス 2 に、厚み $100\mu\text{m}$ の D-ガラス平織織布を浸し、 $140^\circ\text{C}$ で6分間乾燥して樹脂量 $50\%$ のプリブレグ（以下、FGP1と記す）を得、該FGP1を2枚重ね、その両面に厚み $35\mu\text{m}$ の両面粗化銅箔を重ね、さらに保護フィルムを重ねて $180^\circ\text{C}$ 、2時間、 $40\text{kg}/\text{cm}^2$ で積層成形し、厚み $0.2\text{mm}$ の両面銅張積層板を製造した。この積層板の $1\text{MHz}$ における誘電率は $3.9$ 、誘電正接は $0.0035$ であった。

この両面銅張積層板をエッチング加工して所定の中間配線網などを形成し、内層板とした。

この内層板 3 種及びその両側に厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔を上記で製造したCF 2 を2枚ずつ介して重ねた後、 $180^\circ\text{C}$ 、2時間、 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ で積層成形し、厚み $1.4\text{mm}$ の6層の内層を有する多層板を得た。

この多層板の内層配線の $1\text{MHz}$ における実効誘電率は $3.6$ 、誘電正接は $0.0040$ であった。

また、多層板を半田耐熱試験したが $280^\circ\text{C}$ 、30秒でも、層間剥離等の不良は無かった。

#### 〔発明の作用および効果〕

以上、詳細な説明、実施例などから明白な如く、本発明の耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維とフッ素繊維とを抄造してなる不織布を基材とするプリント配線板用材料は、誘電特性等に優れ、半田耐熱性、銅箔剥離強度、などのプリント配線板に使用する場合の特性にも優れたものである。

フッ素繊維のみを使用した不織布は一般に伸びが $10\%$ 以上と大きく、樹脂含浸工程で基材が伸び、得られたプリブレグを加熱積層成形する際に収縮が大きくなる欠点がある。これに対して本発明の不織布は伸びが $5\%$ 以内と小さく、積層成形時の収縮という欠点が大幅に解消される。又、フッ素繊維のみでは、コロナ放電処理や金属ナトリウム系表面処理剤による表面処理などを行った場合でもなおシアン酸エステル系樹脂との密着性が不充分であるため、曲げ応力等で樹脂とフッ素基材とが剥離し易い欠点が生じる。これに対して本発明の混合抄造不織布は、表面処理によって基材とシアン酸エステル系樹脂、特に耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維との密着強度の著しい向上により曲げ応力等による樹脂と基材との間の剥離などが大幅に防止され、プリント配線板としての絶縁性などの劣化が防止される。

従って、本発明のプリント配線板用材料は、高周波回路用のプリント配線板、多層プリント配線板、接着用プリブレグ等に最適なものであることが明白である。